

## AGENT DE VULCANISATION UTILISABLE POUR LES CAOUTCHOUCS DE TYPE EPDM

5        La présente invention a pour objet un nouvel agent de vulcanisation à base de polysulfures de poly(alkyl phénol) utilisable dans le domaine des caoutchoucs de type EPDM. Elle concerne également un procédé de vulcanisation le mettant en œuvre qui ne présente pas de risque relatif aux nitrosamines.

Les polysulfures de poly(alkyl phénol), connus sous la dénomination de Vultac®, 10 sont des agents de vulcanisation largement utilisés dans l'industrie du caoutchouc comme donneurs de soufre. On entend par cette dernière expression désigner, dans le domaine des caoutchoucs, un composé (ou mélange de composés chimiques) qui est capable de libérer du soufre par chauffage à la température de vulcanisation, afin de réticuler les caoutchoucs ou élastomères, qui contiennent des doubles liaisons dans leur chaîne principale ou latérale. Les 15 polysulfures de poly(alkyl phénol) contribuent en effet tant au bon déroulement de la réaction de vulcanisation qu'aux propriétés mécaniques des articles vulcanisés fabriqués à partir du caoutchouc naturel, des caoutchoucs synthétiques de type SBR (Styrène Butadiène Rubber) ou Chlorobutyle ou de leurs mélanges. Un de leurs avantages les plus appréciés est qu'ils ne possèdent pas d'azote ou de groupement amine, et ne peuvent pas par conséquent générer de 20 nitrosamines ou contribuer à leur formation.

Dans le domaine du caoutchouc, la présence de nitrosamines est en effet perçue depuis longtemps comme une menace sérieuse pour la santé aussi bien des personnes qui travaillent dans les unités de fabrication que pour les utilisateurs ou les consommateurs qui sont en contact avec les articles vulcanisés après mise en forme. C'est pourquoi l'industrie du 25 caoutchouc s'efforce continuellement d'éliminer ou de limiter les émissions de nitrosamines et les produits chimiques qui sont susceptibles d'en générer.

Les caoutchoucs de type EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) sont obtenus par copolymérisation de l'éthylène, du propylène et d'un monomère diénique. Ils relèvent du domaine des caoutchoucs industriels, et sont particulièrement utilisés, après 30 vulcanisation, dans la fabrication des profilés pour l'automobile ou pour le bâtiment. Ces derniers sont largement utilisés pour leurs propriétés mécaniques, leurs qualités d'étanchéité et leur tenue au vieillissement. On peut citer par exemple dans le domaine de l'automobile les profilés qui assurent l'étanchéité entre la vitre et la partie métallique de la portière, et dans le domaine du bâtiment les joints de vitrage.

L'incorporation des polysulfures de poly(alkyl phénol) durant la vulcanisation des caoutchoucs de type EPDM a été envisagée. Elle se heurte toutefois à un effet indésirable concernant la cinétique de vulcanisation. Elle entraîne en effet une augmentation notable de la 5 durée de la réaction de vulcanisation. Or cette durée est un paramètre critique qui conditionne la productivité de la fabrication des articles en caoutchoucs de type EPDM pour les industriels de ce secteur.

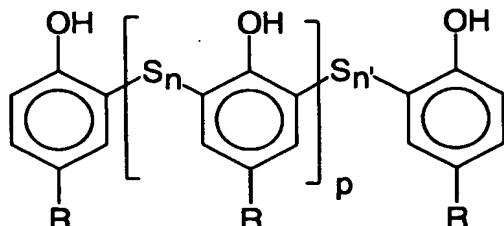
Seuls quelques agents de vulcanisation donneurs de soufre ne présentant pas de risque relatif aux nitrosamines ont été proposés pour la réticulation des élastomères de type 10 EPDM. On peut ainsi citer des composés appartenant à la famille des dithiolactames, tel le dithiodicaprolactame, à la famille des polythiophosphates, tels le bis(O,O-2-ethylhexylthiophosphoryl polysulfure ou encore à la famille des xanthates polysulfures.

Toutefois il est toujours souhaitable d'élargir la panoplie des agents de vulcanisation donneurs de soufre qui sont proposés dans le domaine de la mise au point des caoutchoucs 15 industriels (notamment des EPDM), afin que les spécialistes de ce domaine puissent réaliser les formulations complexes qui permettent d'atteindre l'optimisation des propriétés mécaniques requises pour les vulcanisats, tout en obtenant une durée de vulcanisation compatible avec les impératifs de productivité des unités de fabrication.

Il a été trouvé à présent un nouvel agent de vulcanisation donneur de soufre à base 20 de polysulfures de poly(alkyl phénol) qui ne présente pas de risque relativement à la formation de nitrosamines, et qui remédie de plus à l'inconvénient mentionné ci-dessus relatif à l'allongement indésirable de la durée de vulcanisation des compositions vulcanisables à base d'EPDM.

La présente invention a ainsi pour objet un agent de vulcanisation donneur de soufre 25 comprenant la combinaison de :

- 10 à 90 % d'un produit (I) consistant en un mélange de polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule :



(I)

dans laquelle :

- R est un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, chacun étant supérieur

5 ou égal à 1 et inférieur ou égal à 8,

- p est un entier compris entre 0 et 50, et
- de 10 à 90% d'un composé de formule (II)



dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun un atome

10 d'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

Les pourcentages indiqués ci-dessus et dans l'ensemble du présent texte sont, en l'absence d'indications contraires, des pourcentages en poids.

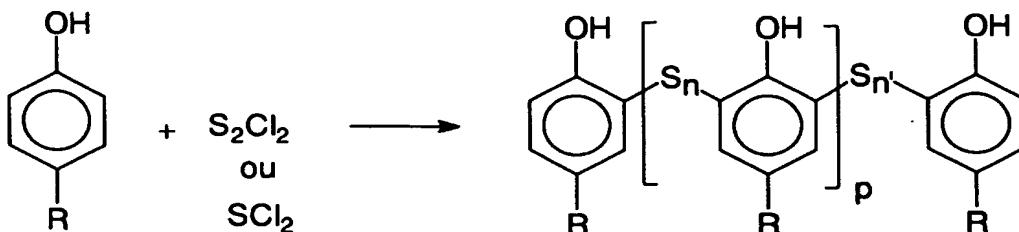
Il a en effet été constaté que l'incorporation dans une composition vulcanisable à base d'élastomère EPDM du composé (II) permet à la combinaison selon l'invention de présenter une durée de vulcanisation qui est, de manière surprenante, considérablement diminuée par rapport à celle résultant de l'incorporation du produit (I) seul.

On préfère utiliser dans la combinaison selon l'invention un produit de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, n et n' sont chacun supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 4, et p est un entier compris entre 0 et 20.

20 Selon une autre variante préférée, on utilise un composé de formule (II) dans laquelle R' et R'' représentent un radical alkyle comprenant de 1 à 3 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré, les radicaux R' et R'' de la formule (II) représentent un atome d'hydrogène, le composé II étant alors l'urée.

Les polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule (I) sont connus depuis longtemps, 25 et sont notamment commercialisés par la Société ATOFINA sous la dénomination VULTAC®. Ils peuvent être préparés par réaction du monochlorure ou du dichlorure de soufre sur un alkyl phénol, à une température comprise entre 100 et 200 °C, selon la réaction suivante :



On peut citer comme référence de fabrication de ces produits le brevet US 2 422 156 ou US 3 968 062.

Selon une autre variante préférée de l'invention, on utilise un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant au moins un carbone tertiaire par lequel R est relié au noyau aromatique.

Selon une variante davantage préférée, R est un radical tertio-butyle ou tertio-pentyle.

On utilise encore plus préférentiellement comme mélange de composés de formule (I) un mélange dans lequel la valeur moyenne de n et de n'est d'environ 2, et la valeur moyenne de p est d'environ 5. Ces valeurs moyennes sont calculées par l'homme du métier à partir de données RMN du proton et par dosage pondéral du soufre.

La combinaison du produit (I) et du composé (II) est préparée par simple mélange physique intime de (I) et (II) à l'état pulvérulent.

La présente invention concerne également un procédé de vulcanisation d'une composition élastomérique de type EPDM ne présentant pas de risque relatif aux nitrosamines, comprenant l'incorporation dans la composition élastomérique vulcanisable d'une quantité efficace de l'agent de vulcanisation selon l'invention.

On entend désigner par composition élastomérique de type EPDM l'utilisation comme élastomère d'un terpolymère comprenant des motifs dérivés de l'éthylène, du propylène et d'un monomère diénique. Ce dernier peut être :

- un diène conjugué comme l'isoprène ou le butadiène 1,3 ;
- un diène non conjugué comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, comme le 1,4-pentadiène, le 1,4-hexadiène, le 1,5-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,5-hexadiène, ou le 1,4-octadiène ;
- un diène cyclique comme le cyclopentadiène, le cyclohexadiène, le cyclooctadiène ou le dicyclopentadiène, ; ou encore
- un alkylidènenorbornène ou un alkénylnorbornène comme le 5-éthylidène-2-norbornène, 5-butylidène-2-norbornène, 2-méthyl-allyl-5-norbornène, 2-isopropényl-5-norbornène.

Ces terpolymères comprennent en général de 30 à 80 % en poids de motifs dérivés de l'éthylène, et une teneur en motifs dérivés du propylène correspondant à un rapport en poids : motifs dérivés de l'éthylène/motifs dérivés du propylène compris entre 0,5 et 3. La teneur en monomère diénique est généralement comprise entre 0,5 et 12 % en poids.

La composition élastomérique vulcanisable mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut incorporer comme élastomère un ou plusieurs terpolymères tels que définis précédemment.

5 Un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'éthylidène norbornène est plus spécialement préféré.

Outre l'élastomère de type EPDM, la composition vulcanisable mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend également un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation ne présentant pas de risque relatif aux nitrosamines. On peut citer notamment 10 les composés appartenant à la famille des dithiophosphates métalliques, tels les dialkyl dithiophosphates de zinc, à la famille des sulfénamides dérivés du benzothiazole, tel le N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide et à la famille des dithiocarbamates tel le dibenzyl dithiocarbamate de Zinc. Ce dernier est un dérivé de la dibenzylamine, dont la nitrosamine correspondante n'est pas volatile et présente donc un risque limité ; il est de ce fait classé 15 comme non dangereux.

La composition vulcanisable mise en œuvre comprend enfin les additifs usuels tels que charge renforçante, comme le noir de carbone, de l'huile paraffinique, et des activateurs de vulcanisation comme l'oxyde de zinc ou la stéarine.

La quantité d'agent de vulcanisation selon l'invention qui est incorporée dans la 20 composition vulcanisable décrite précédemment varie selon la nature et la quantité des autres additifs et peut être déterminée commodément par l'homme du métier au moyen d'essais systématiques. En général une dose comprise entre 0,4 et 6 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, de préférence entre 0,8 et 3 est appropriée.

Après incorporation dans la composition vulcanisable des additifs précédemment 25 décrits ainsi que du soufre, la composition vulcanisable est, après mise en forme (par exemple par moulage ou extrusion), vulcanisée par tout moyen connu de l'homme du métier, tel que par simple chauffage.

La présente invention est illustrée à titre non limitatif par les exemples suivants.

30

Dans ces exemples on utilise comme produit (I) un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical tertio-butyle, la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2, et la valeur moyenne de p est d'environ 5. Ce produit est disponible sous la dénomination de Vultac TB7® auprès de la société ATOFINA. Le produit (II) utilisé est l'urée.

35

**Exemple 1 :** Agent de vulcanisation comprenant 80 % de Vultac TB7® et 20 % d'urée:

L'agent de vulcanisation est préparé par simple mélange du produit (I) et du  
5 composé de formule (II) à l'état pulvérulent.

**Exemple 2 :** Composition vulcanisable comprenant l'agent de vulcanisation de l'exemple 1 et un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'éthylidène norbornène :

10 **2.1. Préparation de la composition :**

On prépare, dans une première étape, un mélange maître comprenant l'élastomère, la charge renforçante et des additifs non soufrés. On procède par simple mélange à température ambiante dans un mélangeur interne de 2 litres de type Banbury tournant à 25 tours/minute.

La teneur des différents ingrédients utilisés pour préparer ce mélange maître est  
15 indiquée dans le tableau (A) ci-après. Cette teneur est exprimée en grammes.

**Tableau (A)**

Ingrédient	Caractéristique	Teneur (g)
Terpolymère éthylène (64%), propylène (27,5%), éthylidène norbornène (8,5%)	(1)	60
Terpolymère éthylène (67%), propylène (28,5%), éthylidène norbornène (4,5%)	(2)	70
Noir de carbone	(3)	80
Craie	(4)	70
Huile paraffinique	(5)	50
Oxyde de zinc	(6)	5
Acide stéarique	(7)	1
<b>TOTAL</b>		<b>336</b>

Les caractéristiques des ingrédients utilisés sont les suivantes :

(1) terpolymère vendu sous la dénomination commerciale EPDM Keltan® 509\*100  
20 par la société DSM Elastomers.

(2) terpolymère vendu sous la dénomination commerciale EPDM Keltan® 578 par la société DSM Elastomers.

(3) vendu sous la désignation commerciale N660 par la société CABOT  
 (4) charge non renforçante  
 (5) vendue sous la désignation commerciale Flexon 876 par la société ESSO  
 5 (6) et (7) activateurs de vulcanisation

Dans une deuxième étape, le mélange maître du tableau (A) est transféré dans un mélangeur à cylindres et porté à une température de 45°C. On prépare alors la composition vulcanisable par incorporation successive du soufre, puis des ingrédients indiqués dans le  
 10 tableau (B) ci-dessous :

**Tableau (B)**

Ingrédient	Caractéristique	Teneur (en g )
Mélange maître du tableau (A)		336
Mélange à 80% de soufre	(8)	0,5
Mélange à 80% de 2-mercaptophenothiazole	(9)	1,5
Mélange à 70% de dibenzyl dithiocarbamate de zinc	(10)	3,15
Vultac® TB7 / urée : 80/20 % (agent de vulcanisation de l'exemple 1)		1,5

Les caractéristiques des ingrédients utilisés sont les suivantes :

15 (8) Produit vendu par la société MLPC sous la dénomination de S 80 GA F500, contenant 80% de soufre et environ 20% d'élastomère.

(9) Accélérateur de vulcanisation ne générant pas de nitrosamine vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale de MBT 80 GA F500 U contenant 80% de 2-mercaptophenothiazole et environ 20% d'élastomère

20 (10) Accélérateur de vulcanisation non toxique car générant une nitrosamine non volatile vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale de ZBEC 70 GA F100, contenant 70% de dibenzyl dithiocarbamate de zinc et environ 30% d'élastomère

## 2.2. Détermination par rhéométrie du t90 :

25 Le t90 est le temps, exprimé en minutes, correspondant à 90% de la vulcanisation complète. Il représente la durée de la réaction de vulcanisation.

Ce temps est déterminé à l'aide d'un rhéomètre à disque oscillant conformément à la norme française NF T 43-015. Selon cette norme, une éprouvette de caoutchouc est ainsi comprimée dans une chambre étanche et maintenue à une température constante (fixée à 180°C dans les conditions de test). Un disque biconique est noyé à l'intérieur de l'échantillon 5 et oscille avec une faible amplitude. Cette action exerce une force de cisaillement sur l'éprouvette et le couple nécessaire à l'oscillation du disque dépend de la rigidité (module de cisaillement) du caoutchouc, ce dernier augmentant lorsque la réaction de vulcanisation commence. L'évolution du couple en fonction du temps est alors enregistrée en fonction du temps.

Le t<sub>90</sub> est ainsi déterminé par le temps correspondant à 90% du couple obtenu le plus élevé en fin d'enregistrement qui correspond à l'achèvement de la vulcanisation.

Le résultat du t<sub>90</sub> concernant la composition vulcanisable est indiqué dans le tableau (C) ci-après.

15

**Exemple 3** (comparatif) :

On répète l'exemple 2 en incorporant à la place de 1,5 g de la combinaison Vultac® TB7/urée, 1,2 g de Vultac® TB7.

Le résultat de t<sub>90</sub> est indiqué dans le tableau (C).

20

**Exemple 4** (comparatif) :

On répète l'exemple 2 en incorporant à la place de 1,5 g de la combinaison Vultac® TB7/urée, 0,3 g d'urée.

Le résultat de t<sub>90</sub> est indiqué dans le tableau (C) ci-dessous.

25

Tableau (C)

Composition vulcanisable	Exemple 2 (Vultac® TB7/urée : 80/20 %)	Exemple 3 (comparatif) (Vultac® TB7)	Exemple 4 (comparatif) (urée)
t <sub>90</sub> (minutes)	3,83	6,02	5,15

Ce tableau fait apparaître que les valeurs de t<sub>90</sub> de la composition vulcanisable correspondant au Vultac® TB7 et à l'urée sont inacceptables pour les caoutchoutiers. En 30 revanche, le t<sub>90</sub> est considérablement abaissé grâce à la combinaison Vultac® TB7 / urée. La

durée de vulcanisation de l'exemple 2 est ainsi compatible avec les contraintes de productivité requises dans les unités de fabrication des articles vulcanisés à base d'EPDM.

**Exemple 5 :** Agent de vulcanisation comprenant 50 % de Vultac® TB7 et 50 %  
5 d'urée :

Cet agent est préparé en répétant le mode de préparation de l'exemple 1.

**Exemple 6 :** Composition vulcanisable comprenant l'agent de vulcanisation de  
l'exemple 5 et un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'éthylidène norbornène :

10

#### 6.1. Préparation de la composition :

On procède comme à l'exemple 2 pour préparer 286 g d'un mélange maître dont la teneur en ingrédients est indiquée en grammes dans le tableau (D) ci-après :

15

**Tableau (D)**

Ingrédient	Caractéristique	Teneur (g)
Terpolymère éthylène (48,59%), propylène (42,41%), éthylidène norbornène (9%)	(11)	100
Oxyde de zinc	(12)	5
Acide stéarique	(13)	1
Noir de carbone	(14)	70
Noir de carbone	(15)	40
Huile paraffinique	(5)	70
<b>TOTAL</b>		<b>286</b>

Les caractéristiques des ingrédients utilisés sont les suivantes :

(11) terpolymère vendu sous la dénomination commerciale EPDM Keltan® 4903Z par la société DSM Elastomers.

20

(12) et (13) activateurs de vulcanisation

(14) vendu sous la désignation commerciale N550 par la société CABOT

(15) vendu sous la désignation commerciale N770 par la société CABOT

Comme à l'exemple 2, on prépare à partir de ce mélange maître les compositions  
25 vulcanisables constituées des ingrédients indiqués dans le tableau (E) ci-dessous :

**Tableau (E)**

Ingrédient	Caractéristique	Teneur (g)
Mélange maître du tableau (C)		286
Mélange à 80% de soufre	(8)	0,5
Mélange à 80% de 2-mercaptobenzothiazole	(9)	1,5
Mélange à 80% de N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide	(16)	1
Mélange à 50% de dialkyldithiophosphate de zinc	(17)	4,4
Vultac® TB7 / urée : 50/50 (agent de vulcanisation de l'exemple 5)		1,5

avec :

5 (16) Accélérateur de vulcanisation ne générant pas de nitrosamine vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale de CBS 80 GA F500 U, contenant 80% de N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide et environ 20% d'élastomère

(17) Accélérateur de vulcanisation ne générant pas de nitrosamine vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale de ZDTP 50 GA F500, contenant 50% de dialkyldithiophosphate de zinc et environ 50% d'élastomère.

10

#### **6.2. Mesure du t90 :**

En procédant comme à l'exemple 2, on obtient le résultat indiqué dans le tableau (F) ci-après.

15

Exemple 7 : Composition vulcanisable comprenant l'agent de vulcanisation de l'exemple 1 et un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'éthylidène norbornène :

On répète l'exemple 6 en incorporant en lieu et place de l'agent de vulcanisation de l'exemple 5 celui de l'exemple 1.

20

On obtient le t90 indiqué dans le tableau (F) ci-dessous :

**Tableau (F)**

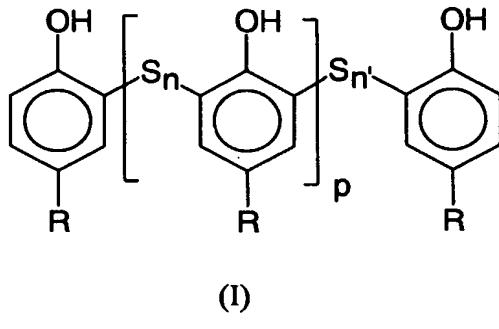
<b>Composition vulcanisable</b>	<b>Exemple 6 (Vultac® TB7/urée : 50/50 %)</b>	<b>Exemple 7 (Vultac® TB7/urée : 80/20 %)</b>
t90 (en minute et seconde)	1min 11s	1min 39s

5 La combinaison Vultac® TB7/urée : 50/50 % conduit à une durée de vulcanisation qui est avantageusement encore abaissée par rapport à celle obtenue avec la combinaison Vultac® TB7/urée : 80/20 %.

## REVENDICATIONS

**1. Agent de vulcanisation donneur de soufre comprenant la combinaison de :**

5 - 10 à 90 % d'un produit (I) consistant en un mélange de polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule :



dans laquelle :

10 - R est un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, chacun étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 8,

- p est un entier compris entre 0 et 50, et

- de 10 à 90% d'un composé de formule (II)



dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

**2. Agent de vulcanisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise**

20 **un produit de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, n et n' sont chacun supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 4, et p est un entier compris entre 0 et 20.**

**3. Agent de vulcanisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce**

25 **que l'on utilise un composé de formule (II) dans laquelle R' et R'' représentent un radical alkyle comprenant de 1 à 3 atomes de carbone.**

**4. Agent de vulcanisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce**

**que le composé II est l'urée.**

**5. Agent de vulcanisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant au moins un carbone tertiaire par lequel R est relié au noyau aromatique.**

5

**6. Agent de vulcanisation selon la revendication 5, caractérisé en ce que R est un radical tertio-butyle ou tertio-pentyle.**

10 **7. Agent de vulcanisation selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange de composés de formule (I) est tel que la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2, et la valeur moyenne de p est d'environ 5.**

15 **8. Procédé de vulcanisation d'une composition élastomérique de type EPDM ne présentant pas de risque relatif aux nitrosamines, comprenant l'incorporation dans la composition élastomérique vulcanisable d'une quantité efficace de l'agent de vulcanisation selon l'une des revendications 1 à 7.**

20 **9. Procédé de vulcanisation selon la revendication 8, caractérisé en ce que la composition élastomérique incorpore comme élastomère un ou plusieurs terpolymères d'éthylène, de propylène et d'éthylidène norbornène.**

**10. Procédé de vulcanisation selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la quantité efficace d'agent de vulcanisation est comprise entre 0,4 et 6 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère, de préférence entre 0,8 et 3.**

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/002526

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08K5/372 C08K5/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08K C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 326 828 A (ROWLAND DONALD G ET AL) 5 July 1994 (1994-07-05) the whole document -----	1-10
A	GRAF, H.-J.: "Praxisrelevante Strategien zur Vermeidung gefährlicher N-Nitrosamine bei der Vulkanisation von Elastomeren" KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE, vol. 46, no. 6, 1993, pages 486-491, XP0001181230 the whole document -----	1-10
A	LAFFITTE, J.A.; LUGEZ, P.: "Nouvel agent de couplage silice-SBR" CAOUTCHOUCS AND PLASTIQUES, vol. 816, 1 October 2003 (2003-10-01), pages 48-53, XP001181167 the whole document -----	1-10
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *8* document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 February 2005	15/02/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Dury, O

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International Application No  
PCT/FR2004/002526**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 247 016 A (FUERSTENWALDE REIFEN VEB K) 24 June 1987 (1987-06-24) the whole document -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2004/002526

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5326828	A 05-07-1994	W0	9207028 A1	30-04-1992
DD 247016	A 24-06-1987	DD	247016 A1	24-06-1987

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/002526

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08K5/372 C08K5/21

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08K C08L C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 326 828 A (ROWLAND DONALD G ET AL) 5 juillet 1994 (1994-07-05) le document en entier -----	1-10
A	GRAF, H.-J.: "Praxisrelevante Strategien zur Vermeidung gefährlicher N-Nitrosamine bei der Vulkanisation von Elastomeren" KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE, vol. 46, no. 6, 1993, pages 486-491, XP0001181230 le document en entier -----	1-10
A	LAFFITTE, J.A.; LUGEZ, P.: "Nouvel agent de couplage silice-SBR" CAOUTCHOUCS AND PLASTIQUES, vol. 816, 1 octobre 2003 (2003-10-01), pages 48-53, XP001181167 le document en entier -----	1-10
-/-		



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'iniquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 février 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/02/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dury, O

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**Demande Internationale No  
PCT/FR2004/002526**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DD 247 016 A (FUERSTENWALDE REIFEN VEB K) 24 juin 1987 (1987-06-24) Le document en entier -----	1-10

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/002526

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5326828	A 05-07-1994 WO	9207028 A1	30-04-1992
DD 247016	A 24-06-1987 DD	247016 A1	24-06-1987